

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-086789

(43)Date of publication of application : 14.07.1981

(51)Int.Cl.

B41M 5/00
B41J 3/04
// C09D 11/00
G01D 15/18

(21)Application number : 54-163531

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 18.12.1979

(72)Inventor : FUJII TADASHI
YAMAGUCHI TOMOYUKI
SASADA SHIGEMI
KAWAKAMI TOMIKO

(54) INK JET RECORDING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a picture with a high resolution and an excellent water resisting property without generating cloggings at an ink nozzle by a method wherein a combination of a specific recording medium and a water ink is used.

CONSTITUTION: A water ink containing one or more kinds of water soluble direct dye (example: C.T. direct black 4) and a water soluble acid dye (C.I. acid red) is supplied for printing on a recording medium (size degree within a range of 0W15 seconds, especially, a paper having a size degree of 0 second is favorable) having two or more valencies metallic water solvent compound [example: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{SO}_4)$] in its superficial layer, at least.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-86789

⑪ Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和56年(1981)7月14日
B 41 M 5/00		6906-2H	
B 41 J 3/04	1 0 1	7231-2C	発明の数 1
#C 09 D 11/00	1 0 1	7455-4 J	審査請求 未請求
G 01 D 15/18		6336-2 F	

(全 3 頁)

⑭ インクジェット記録方法

⑯ 発明者 笹田茂己

⑰ 特 願 昭54-163531

東京都大田区中馬込1丁目3番
6号株式会社リコー内

⑱ 出 願 昭54(1979)12月18日

⑲ 発明者 川上とみ子

⑳ 発明者 藤井唯士

東京都大田区中馬込1丁目3番
6号株式会社リコー内東京都大田区中馬込1丁目3番
6号株式会社リコー内

㉑ 出 願 人 株式会社リコー

㉒ 発明者 山口友行

東京都大田区中馬込1丁目3番
6号東京都大田区中馬込1丁目3番
6号株式会社リコー内

㉓ 代 理 人 弁理士 小松秀岳

明 細 書

1. 発明の名称

インクジェット記録方法

2. 特許請求の範囲

1. 2 価以上の金属の水溶性化合物を少なくともその表面に含有する記録媒体に、水溶性直接染料および水溶性酸性染料の中の少なくとも1 種の水溶性染料を含有する水性インクを印写することを特徴とするインクジェット記録方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はインクジェット記録方法に關し、特に高解像度で耐水性のある画像を形成することを目的とする。

従来、インクジェット記録に使用されるインクは密着性と印刷適性の面から、染料を水に溶解したものが一般に使用されており、記録媒体としては無サイズ的一般紙が用いられることが多い。この場合には耐水性がなく、

シミによる画像の欠り、解像性の低下、裏抜けの発生などの欠点がある。又、インクジェット記録停止時に、ノズル先端に密着するインクが蒸発凝固することによって、ノズル詰りがしばしば発生する。一連ノズル詰りが発生すると修理が困難となる。また、通常の上質紙、ポンド紙、ストックフォーム紙を記録媒体として用いると、吸水性が悪く、印写スピードが遅くなり、かつドットに変形が生ずる欠点がある。

本発明は、かかる従来の欠点を改善し、画像の耐水性を増し、画素径を小さくして解像度を高くするとともに、印写後の画像の乾燥時間を速くし、しかもインクのノズル詰りをなくすることを目的とするもので、2 価以上の金属の水溶性化合物を少なくともその表面に含有する記録媒体に、水溶性直接染料および水溶性酸性染料の中の少なくとも1 種の水溶性染料を含有する水性インクを印写することを特徴とするインクジェット記録方法である。

-497-

(1)

(2)

すなわち、本発明に用いられる記録媒体の
 少なくとも表面には2個以上の金属の水溶性化
 合物が含有されているものであるが、かかる
 化合物としては、塩化物、水酸化物、硫酸塩、
 硝酸塩、酢酸塩等が挙げられ、金属としては、
 カルシウム、鉄、マグネシウム、アルミニウ
 ムなどが挙げられる。勿論これらのみに限定
 されるものではないが、具体的化合物を例示
 すれば、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 FeSO_4 、
 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 FeCl_2 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、
 $\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、 AlCl_3 、 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ など
 である。これらは、記録媒体の表面層中に、
 金属イオンを存在せしめることとなる。かか
 る記録媒体に使用する一般紙としては、サイ
 ズ度0～15秒の範囲にあるものが好ましく、
 また最も好ましくはサイズ度0秒を有するも
 のである。その理由として、本発明を実施し
 てその効果がサイズ度0秒の紙において最大
 となる。すなわち、サイズ度0秒の紙に本発
 明を実施することによって、画像の耐水性、

(3)

クが水溶性樹脂を含まず、湿潤剤をノズル詰
 り防止に必要な量だけ十分に含有することによ
 って、ノズル詰りを解消できるものである。

本発明に用いる前記記録媒体を製造するに
 は、例えば抄紙工程において、前記水溶性化
 合物を添加する所謂内添式とするか、または
 一般紙に前記水溶性化合物の水溶液を塗布、
 含浸させる所謂後処理式とするか、いずれの
 方式を採ってもよい。

本発明における水性インクは、前述のとおり、
 染料として水溶性直接染料および水溶性
 酸性染料のうちの少なくとも1種を含有し、他
 に湿潤剤、染料溶解剤、防錆防ばい剤等を含
 有する。

水溶性直接染料としては、C.I.ダイレクトブ
 ラック1、19、38および151等が、又水溶性
 酸性染料としては、O.I.アシッドレッド、
 O.I.アシッドイエロー、O.I.アシッドブ
 ルー、C.I.アシッドブラック等が使用され
 るが、もちろんこれらに限定されるものでは

特開56- 86789(2)

画像の乾燥速度および、印写面着色が最も効
 率よく改善される。

一方、インク中に含まれる水溶性直接染料
 および水溶性酸性染料は、染料分子中の
 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ および $-\text{NH}_2$ 基によって水
 溶性を得ているものであるが、かかるインク
 を前記記録媒体の表面に印写すると、インク
 中の上記 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基などと、記録媒体中の金
 属イオンとが結合して水に不溶性塩が記録媒
 体表面に形成され、画像の耐水性が向上する。
 また、染料は速やかに記録媒体表面に吸着し
 て染色し、ビニールのみが毛細管現象によっ
 て浸透するので画像の花びれ現象を速くし、同
 時に画素径を小さくして解像度を高くするこ
 とが可能となる。

さらに本発明に用いるインクは水溶性樹脂
 を含有せずに画像の耐水性を確保しているこ
 とと、湿潤剤を比較的多く含有するインクを
 適用しても高解像度と画像の連続性を同時に
 可能としている。すなわち本発明では、イン

(4)

ない。

つぎに実施例によって本発明をさらに説明
 する。

実施例1

記録媒体として、サイズ度0〔sec.〕の市販
 紙に水酸化カルシウム水溶液を塗布して乾燥
 したものを用いた。

また、インクとして、下記組成の水性タ
 ノクを用いた。

C.I.ダイレクトブラック19	4	重量%
ポリエチレングリコール200	10	"
N-ビニル-2-ピロリドン	5	"
ジオキサン	0.1	"
水		残

上記記録媒体と、水性インクとを用い、直
 径6.5μmのインク滴を14μm/sで記録媒体に
 衝突付着させて、ドット画像を形成した。

画像の耐水性判定法として、印写して得た
 画像を15時間自然乾燥後、30℃の水に1
 分間浸漬して、浸漬前後の画像濃度を測定し、

膜底低下部を耐水性の尺度とした。ノズル詰りテストとしては、ノズル部を含むヘッドにインクを満たし、常圧、常圧の環境条件下で30日間放置後、ヘッドに1～1.5 MPaの圧力を印加し、インクジェットがノズルから真直ぐに噴射するか否かを観察した。

速乾性は印写画像に用紙を圧着し、画像の転移の有無に基づいて測定した。

以上のテストの結果を表1に示す。

比較例1

実施例1で用いた市販紙を特に処置せずにそのまま記録媒体として用いたものについて、実施例1と同様のテストをした。その結果も表1に併記する。

表 1

	実施例1	比較例1
耐水性(膜底低下率)	0%	40%
画 素 径	160 μm	247 μm
速 乾 性	1.5秒以内	15秒以内
ノズル詰り	噴射した	噴射した

(7)

表 2

	実施例2	比較例2	比較例3
耐水性(膜底低下率)	0%	30%	20%
画 素 径	133 μm	197 μm	215 μm
速 乾 性	2.0秒以内	2.0秒以内	1.0秒以上
ノズル詰り	噴射した	噴射した	噴射せず

表1, 2の記載で明らかなように、本発明によれば、耐水性、速乾性、高解像性の印写画像が得られることが判る。

特許出願人 株式会社リコー

代理人 井理士 小 松 秀 伍

特開昭56- 86789(3)

実施例2

記録媒体として、サイズA3(38(sec.))の市販紙にアンモニウムミョウバン水溶液を塗布した後乾燥したものを用いた。他は実施例1と同様にした。テストの結果を表2に示す。

比較例2

実施例2で用いた市販紙を無処理のまま用いて他は実施例2と同様に行なった。テストの結果を表2に併記する。

比較例3

実施例2で用いたと同じ記録媒体を用い、インクとして下記組成のものを用いて他は実施例2と同様に行なった。

C.I.ダイレクトブラック	4重量%
ポリエチレングリコール200	10 "
N-ビニル-2-ピロリドン	5 "
ポリビニルピロリドン	6.5 "
ジオキサン	0.1 "
水	残

テストの結果を表2に併記する。

(8)

(9)

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 54 年特許第 163531 号 (特開昭 56-86789 号 昭和 56 年 7 月 14 日 発行 公開特許公報 56-868 号掲載) については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 2 (4)

Int. Cl. 2	原簿記号	庁内整理番号
B41M 5/00		7381-2H
B41J 3/04	101	7231-2C
// C09D 11/00	101	6770-4J
G01D 15/18		6336-2F

明 細 書

1. 発明の名称

インクジェット記録用媒体

2. 特許請求の範囲

- (1) 2価以上の金属の水溶性化合物を含有させたインクジェット記録用媒体

3. 発明の詳細な説明

本発明はインクジェット記録用媒体に関し、特に高解像度で耐水性のある画像を形成することを目的とする。

従来、インクジェット記録に使用されるインクは希希性と印刷適性の面から、染料を水に溶解したものが一般に使用されており、記録媒体としては無リイズの一般紙が用いられることが多い。この場合には耐水性がなくニジミによる画像の太り、解像性の低下、裏抜けの発生などの欠点がある。又、インクジェット記録停止時に、ノズル先端に滞留するインクが黒斑乾固することによって、ノズル詰りがしばしば発生する。一回ノズル詰りが発生すると修理が困難と

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

昭和58年4月27日

1. 事件の表示 特願昭54-163531号

2. 発明の名称 インクジェット記録方法

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

名 称

(674) 株式会社リコー

4. 代理人

〒107 (電話546-8354)

住 所

東京都港区赤坂4丁目13番5号

氏 名

(7899) 弁護士 小 松 秀 彦

5. 補正命令の日付 (自 発)

6. 補正の対象

明細書全文。

7. 補正の内容

別紙の通り。

なる。また、通常の上質紙、ボンド紙、ストック、フォーム紙を記録媒体として用いると、乾燥性が悪く、印写スピードが遅くなり、かつドットに変形が生ずる欠点がある。

本発明は、かかる従来の欠点を改善し、画像の耐水性を増し、画素径を小さくして解像度を高くするとともに、印写後の画像の乾燥定着を速くし、しかもインクのノズル詰りをなくすることを目的とするもので、2価以上の金属の水溶性化合物を含有させたインクジェット記録用媒体である。

すなわち、本発明に用いられる記録媒体には2価以上の金属の水溶性化合物が含有されているものであるが、かかる化合物としては、塩化物、水酸化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩等が挙げられ、金属としては、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Fe、Ni、Cu、Al、Ga、In、Sc、Ti、Zr、Sn、Pbなどが挙げられる。勿論これらにのみ限定されるものではないが、具体的化合物を例示すれば、

(61) /

昭 58 7.25 発行

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、
 FeSO_4 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgCl_2 、
 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 FeCl_3 、
 $\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、 AlCl_3 、
 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、
 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 BaCl_2 、 ZnCl_2 、
 SrCl_2 、 SnCl_2 、 TiCl_4 、
 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 、
 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、
 $\text{TiCr}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、他などである。

これらは、記録媒体の表面膜中に、金属イオンを存在せしめることとなる。
 かかる記録媒体に使用する一般紙としては、サイズ度 0～15 秒の範囲にあるものが好ましく、また最も好ましくはサイズ度 0 秒を有するものである。その理由として、本発明を実施してその効果はサイズ度 0 秒の紙において最大となる。すなわち、サイズ度 0 秒の紙に本発明を実施することによって、画線の耐水性、画線の乾燥速度および、印写画素径が最も効率よく改善され

る。

一方、本発明の媒体に適用して好適なインクは水溶性直接染料および水溶性酸性染料を含むのが多いが、これらは染料分子中の $-\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ および $-\text{NH}_4^+$ 基によって水溶性を得ているものであるが、かかるインク中の上記 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基などと、記録媒体中の金属イオンとが結合して水に不溶な塩が形成される。また、染料は速やかに記録媒体表面に吸着して染色し、ビヒクルのみが毛細管現象によって浸透するので画線の乾燥速度を速くし、同時に画素径を小さくして解像度を高くすることが可能となる。

本発明に用いる前記記録媒体を製造するには、例えば抄紙工程において、前記水溶性化合物を添加する所謂内張式とするか、または一般紙に前記水溶性化合物の水溶液を塗布、含浸させる所謂塗布処理式とするか、いずれの方式を採用してもよいが、前記水溶性化合物を記録媒体の表面に含有していることが好ましい。前記記録媒体

体に含有される前記水溶性化合物の含有量は $0.1 \sim 20 \text{ g} / \text{m}^2$ が好ましく、さらに好ましくは $0.5 \sim 10 \text{ g} / \text{m}^2$ の範囲である。

本発明における水性インクは、前述のとおり、染料として水溶性直接染料および水溶性酸性染料のうちの少なくとも 1 種を含有し、他に顔料類、防曇防ばい剤等を含有する。

水溶性直接染料としては、C. I. ダイレクトブラック 4、19、35 および 154、C. I. ダイレクトレッド 75、83 他、C. I. ダイレクトイエロウ 27、33、144 他、C. I. ダイレクトブルー 1、71、108 他、等が、又水溶性酸性染料としては、C. I. アシッドレッド 18、87、88、115、133、186、249 他、C. I. アシッドイエロウ 7、29、42、99、25、19、38 他、C. I. アシッドブルー 1、7、9、234、236、29、126 他、C. I. アシッドブラック 1、2、7、24、94、31、28、48、56、107、131 他、C. I. アシッドオレンジ 7、56、64 他、が使用されるが、もちろんこれらに限定される

ものではない。

つぎに実施例によって本発明をさらに説明する。

実施例 1

記録媒体として、サイズ度 0 [sec.] の市販紙に水酸化カルシウム水溶液を塗布して、水酸化カルシウム付着量を $3 \text{ g} / \text{m}^2$ とし、乾燥したものをを用いた。

また、インクとして、下記組成の水性インクを用いた。

C. I. ダイレクトブラック 19	4 重量%
ポリエチレングリコール 200	10 重量%
N-ビニル-2-ピロリドン	5 重量%
フオキシシン	0.1 重量%
精水	残

上記記録媒体と、水性インクとを用い、直径 $65 \mu\text{m}$ のインク滴を 14 ml/s で記録媒体に衝突付着させて、ドット画線を形成した。

画線の耐水性測定法として、印写して得た画線を 15 時間自然乾燥後、30℃の水に 1 分間浸漬

(62) 2

58 7.25 60

して、浸漬前後の面糊濃度を測定し、濃度低下率を耐水性の尺度とした。ノズル詰りテストとしては、ノズル部を含むヘッドにインクを詰め、常温、常圧の環境条件下で30日間放置後、ヘッドに1～1.5KPa/cm²の圧力を印加し、インクジェットがノズルから円筒状に噴射するか否かを観察した。乾燥性は印写画像に塗紙を圧着し、面糊の転移の有無に基づいて判定した。

以上のテストの結果を表1に示す。

比較例1

実施例1で用いた市販紙を特に処理せずにそのまま記録媒体として用いたものについて、実施例1と同様のテストをした。その結果も表1に併記する。

表1

	実施例1	比較例1
耐水性（濃度低下率）	0%	40%
面糊径	160μm	247μm
速乾性	1.5秒以内	1.5秒以内
ノズル詰り	噴射した	噴射した

実施例2

記録媒体として、サイズ度30（880、）の市販紙にアンモニウムミョウバン水溶液を塗布して、アンモニウムミョウバン付着量を1.50/㎡とし乾燥したものを用いた。他は実施例1と同様にした。テストの結果を表2に示す。

比較例2

実施例2で用いた市販紙を無処理のまま用いて、他は実施例2と同様に行なった。テストの結果を表2に併記する。

表2

	実施例2	比較例2
耐水性（濃度低下率）	0%	30%
面糊径	133μm	197μm
速乾性	2.0秒以内	2.0秒以内
ノズル詰り	噴射した	噴射した

実施例3

記録媒体として市販されているバライタ紙に塩化アルミニウム水溶液を塗布して、塩化アルミニウム付着量を2.0/㎡とし、乾燥したものを用いた。他は実施例1と同様にした。テスト結果を表3に示す。インクとして次のものを用いた。

C. I. アシッドブルー1	2wt%
グリセリン	4wt%
ジエチレングリコール	12wt%
デルトップ33（武田薬品の製品）	0.3wt%
純水	残

比較例4

実施例3で用いたバライタ紙を特に処理せず

にそのまま記録媒体として用いて他は実施例3と同様に行ない、テストの結果を表3に併記する。

表3

	実施例3	比較例3
耐水性（濃度低下率）	8%	72%
面糊径	157μm	182μm
速乾性	10秒以内	20秒以上
ノズル詰り	噴射した	噴射した

実施例4

記録媒体としてジアソコピー用プレコート紙（リコー製）に塩化カルシウム水溶液を塗布して、塩化カルシウム付着量を4.0/㎡とし、乾燥したものを用いた。他は実施例1と同様にした。テスト結果を表4に示す。

インクとして次のものを用いた。

C. I. ダイレクトイエロー144	2wt%
グリセリン	5wt%
トリエチレングリコール	15wt%
ソジウムオマジン（オーリン製）	0.3wt%

(66) 3

58 7.25

純水 残

比較例 4

実施例 4 で用いたシアソコビー用アプレコート紙（リコー製）を特に処理せずに、そのまま記録媒体として用いて、他は実施例 4 と同様に行ない、テストの結果を表 4 に併記する。

表 4

	実施例 4	比較例 4
耐水性（濃度低下率）	5 %	84 %
画 素 径	152 μ m	177 μ m
速 乾 性	10 秒以内	30 秒以上
ノズル詰り	噴射した	噴射した

表 1、2、3、4 の記載で明らかなように、本発明によれば、耐水性、速乾性、高解像性の印写画質が得られることが判る。

特許出願人 株式会社 リ コ ー

代理人 弁理士 小 松 勇 岳

- 1 1 -

(04) 4